

PATENT  
Customer Number: 22,852  
Attorney Docket No. 05725.0881-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
)  
**Sylvain KRAVTCHENKO et al.** )  
)  
Application No.: New U.S. Patent Application ) Group Art Unit: Unassigned  
)  
Filed: April 18, 2001 ) Examiner: Unassigned  
)  
For: COMPOSITIONS FOR OXIDATION )  
DYEING KERATINOUS FIBERS )  
COMPRISING AT LEAST ONE 1-(4- )  
AMINOPHENYL)PYRROLIDINE AND AT )  
LEAST ONE CATIONIC POLYMER, AND )  
DYEING METHODS )

JC978 U.S. PTO  
09/836703  
04/18/01

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

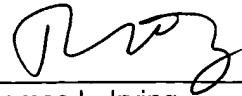
Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 00 04993, filed April 18, 2000, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 00 04993.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:   
Thomas L. Irving  
Reg. No. 28,619

Date: April 18, 2001





JP978 U.S. PRO  
09/836703  
04/18/01

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **22 MARS 2001**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30  
<http://www.inpi.fr>





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

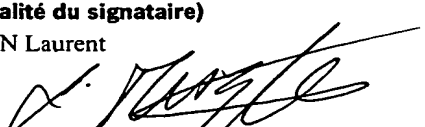
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>18 AVRIL 2000</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0004993</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>18 AVR. 2000</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  L'OREAL - DPI L. MISZPUTEN 6 rue Sincholle 92585 CLICHY CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA00080/FA			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant une 1-(4-Aminophenyl)-Pyrrolidine et un polymère cationique			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suit »	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse	Rue	14 rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>18 AVRIL 2000</b> LIEU <b>INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0004993</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA00080/FA	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		MISZPUTEN	
Prénom		Laurent	
Cabinet ou Société		L'OREAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.88.03.	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88.	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) MISZPUTEN Laurent 		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

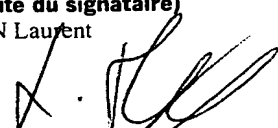
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA00080/FA	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0004993	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant une 1-(aminophényl)-pyrrolidine et un polymère cationique			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'OREAL			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		KRAVTCHENKO	
<b>Prénoms</b>		Sylvain	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	16 avenue du Bel Air	
	<b>Code postal et ville</b>	75012	PARIS
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		LAGRANGE	
<b>Prénoms</b>		Alain	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	5 rue de Montry	
	<b>Code postal et ville</b>	77700	COUPVRAY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b> MISZPUTEN Laurent 11/07/2000			

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
7				03 JUILLET 00	AMH 13 JUIL. 2000

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).



**COMPOSITION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT UNE 1-(4-AMINOPHENYL)-PYRROLIDINE  
ET UN POLYMERE CATIONIQUE**

5 La présente invention concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins polymère cationique particulier.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.

15

Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et certains composés hétérocycliques.

20

25

La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue

face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 Ainsi, il est connu de longue date et d'un usage très répandu, de teindre les cheveux de façon permanente avec des produits de couplage de la paraphénylènediamine (PPD) en présence de peroxyde d'hydrogène. Cependant, de nouvelles bases d'oxydation mieux tolérées ont été recherchées et proposées comme alternatives à la PPD. Parmi elles, la base tertiaire N,N-bis( $\beta$ -  
15 hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine a été largement utilisée dans les produits de teinture capillaire du commerce.

Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes, chromatiques, ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

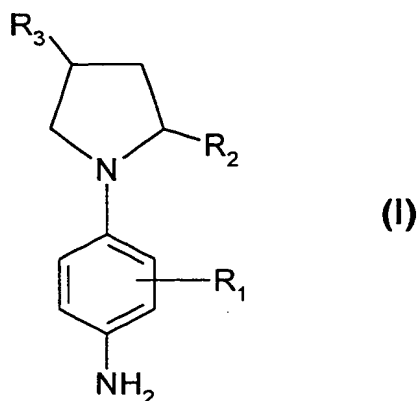
20

Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures d'oxydation, capables de conduire à des colorations aux nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives, et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant  
25 au moins une base d'oxydation choisie parmi les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un polymère cationique particulier.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

30 L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture,

(i) au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) suivante à titre de précurseur de colorant d'oxydation :



5 dans laquelle,

$R_1$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , ou monohydroxyalkyle en  $C_1-C_5$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_5$  ;

$R_2$  désigne un atome d'hydrogène, un radical  $-CONH_2$ , ou monohydroxyalkyle en  $C_1-C_5$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_5$  ;

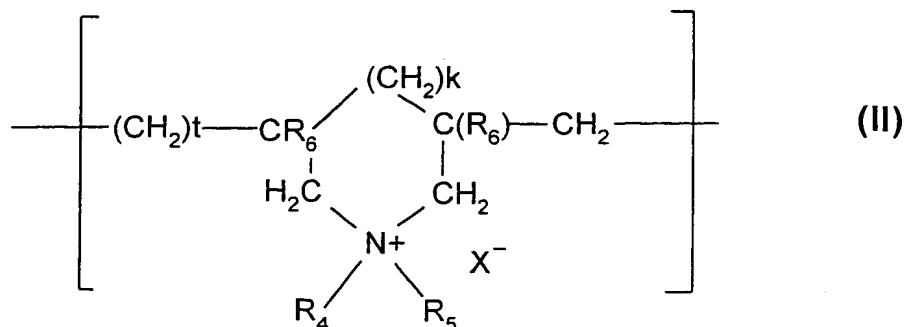
10  $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical OH ;

et ses sels d'addition avec un acide,

**caractérisée** par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère cationique choisi parmi :

15

(1) les homopolymères et copolymères comportant dans la chaîne des motifs de formule (II) suivante :



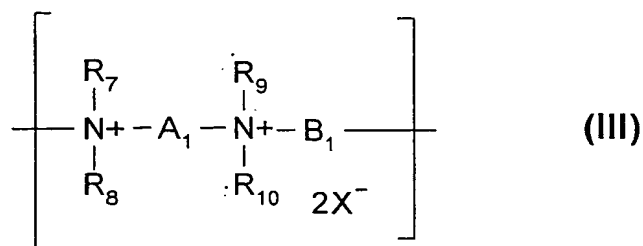
20 dans laquelle  $k$  et  $t$  sont égaux à 0 ou 1, la somme  $k + t$  étant égale à 1 ;

$R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle( $C_1-C_5$ ), un groupement amidoalkyle( $C_1-C_4$ ), ou  $R_4$  et  $R_5$  désignent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement pipéridinyle ou morpholinyle ;

5  $R_6$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

$X^-$  est un anion;

(2) les polymères de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents de formule (III) suivante :



10

dans laquelle :

$R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs,

15 ou bien  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$ , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote,

ou bien  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$ , représentent un radical alkyle en  $C_1-C_6$  linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide, ou  $-CO-O-R_{11}-D$ ,

20 ou  $-CO-NH-R_{11}-D$  dans lesquels  $R_{11}$  est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

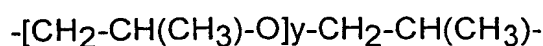
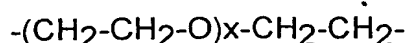
$A_1$  et  $B_1$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

25

$X^-$  est un anion;

A<sub>1</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>9</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement  $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$  dans lequel D désigne :

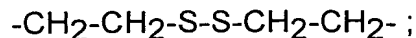
- 5 a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



- 10 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

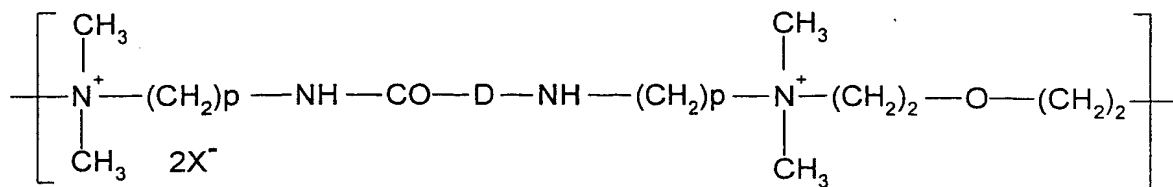
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

- c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne  
15 un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$  ;

- (3) les polymères de diammonium quaternaire constitués de motifs de formule  
20 (IV) suivante:



(IV)

dans laquelle :

p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ,

- 25 D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(CH_2)_r-CO-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et

X<sup>-</sup> est un anion .

(4) les silicones aminées.

Les sels d'addition avec un acide des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales selon l'invention sont notamment  
5 choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention ainsi définie, conduit après mélange avec une composition oxydante, à des colorations dans des nuances  
10 variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

15 Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I), au moins un polymère cationique particulier et au moins un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention,  
20 toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
25 cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I), la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée  
30 séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère cationique particulier étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou " kits " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

- De tels dispositifs comportent un premier compartiment contenant au moins une
- 5 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) et un deuxième compartiment contenant un agent oxydant, au moins un polymère cationique particulier, étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.

- Un autre dispositif de teinture à plusieurs compartiments comporte au moins un
- 10 compartiment contenant au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I), au moins un compartiment contenant au moins un polymère cationique particulier, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

- 15 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

- Le ou les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) selon l'invention sont des
- 20 composés bien connus de l'homme de l'art et notamment décrits et préparés dans les brevets américains N°- 5851237, 5876464, et 5993491.

Selon la présente invention, on préfère tout particulièrement utiliser des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) pour laquelle :

- 25 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène; le composé de formule (I) est alors la 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine,
- ou,
- R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène et R<sub>2</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>OH; le composé de formule (I) est alors le 1-(4-aminophényl)-2-pyrrolidineméthanol,
- 30 ou,
- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, R<sub>2</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>OH et R<sub>3</sub> désigne le radical OH; le composé de formule (I) est alors le 1-(4-aminophényl)-4-hydroxy-2-pyrrolidineméthanol,

ou,

- R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène et R<sub>2</sub> désigne le radical -CONH<sub>2</sub>; le composé de formule (I) est alors la N-(4-aminophényl)-prolineamide.

- 5 Le ou les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) utilisés conformément à l'invention représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,01 à 8% environ de ce poids.
- 10 Les polymères cationiques utilisables selon l'invention ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et 5.10<sup>6</sup> environ, et de préférence comprise entre 10<sup>3</sup> et 3.10<sup>6</sup> environ.

De préférence selon la présente invention, dans les polymères cationiques  
 15 comportant des motifs de formule (II), R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> identiques ou différents désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; X<sup>-</sup> est un anion bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

- 20 On peut citer plus particulièrement parmi eux, l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

25

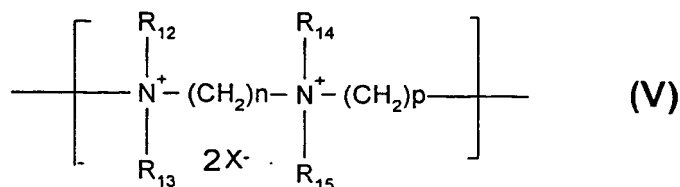
Les polymères cationiques comportant des motifs de formule (III) ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Dans ces polymères, X<sup>-</sup> est un anion chlorure ou bromure.

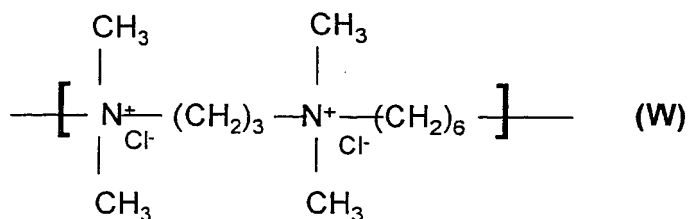
- Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français  
 30 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

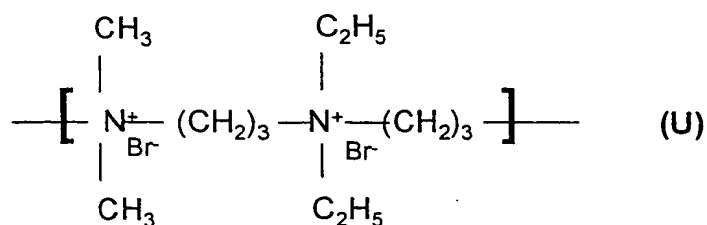


On peut utiliser plus particulièrement parmi eux, les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante:



- 5 dans laquelle  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$  et  $\text{R}_{15}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20.
- Encore plus particulièrement, on préfère les composés de formule (V) dans laquelle  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$  et  $\text{R}_{15}$  représentent un radical méthyle ou éthyle.
- 10 Des polymères cationiques de formule (V) particulièrement préférés sont ceux pour lesquels  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$  et  $\text{R}_{15}$  représentent un radical méthyle et  $n = 3$ ,  $p = 6$  et  $\text{X} = \text{Cl}$ , et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900 [Polymère W].
- 15 D'autres polymères cationiques de formule (V) particulièrement préférés sont ceux pour lesquels  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$  représentent un radical méthyle,  $\text{R}_{14}$  et  $\text{R}_{15}$  représentent un radical éthyle et  $n = p = 3$  et  $\text{X} = \text{Br}$ , et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 [Polymère U].





Lesdits polymères à motifs (W) et (U) sont préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846.

- 5 Les polymères cationiques comportant des motifs de formule (IV) sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi ces polymères, on préfère ceux de masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 inférieure à 100000, et dans la formule de laquelle :

p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ,

- 10 D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,

et  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- 15 Parmi lesdits polymères à motifs de formule (IV), on préfère encore ceux pour lesquels, p est égal à 3, et,

a) D représente un groupement  $-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ , X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (RMN<sup>13</sup>C) étant d'environ 5600 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AD1,

- 20 b) D représente un groupement  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$ , X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (RMN<sup>13</sup>C) étant d'environ 8100 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AZ1,

- c) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, (RMN<sup>13</sup>C) étant d'environ 25500 ; un polymère de ce type est vendu par la société MIRANOL sous le nom MIRAPOL-A15,

d) un " Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits aux alinéas a) et c), proposé par la société MIRANOL sous les noms MIRAPOL-9,

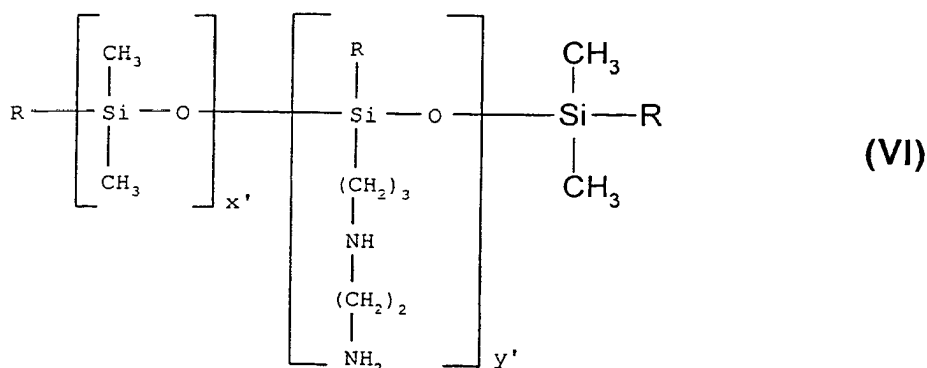
(masse moléculaire RMN<sup>13</sup>C, environ 7800) MIRAPOL-175, (masse moléculaire RMN<sup>13</sup>C, environ 8000) MIRAPOL-95, (masse moléculaire RMN<sup>13</sup>C, environ 12500).

- 5 Plus particulièrement encore, on préfère selon l'invention le polymère à motifs de formule (IV) dans laquelle p est égal à 3, D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, (RMN<sup>13</sup>C) étant d'environ 25500.

Lesdits polymères cationiques à motifs de formule (IV) peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282.

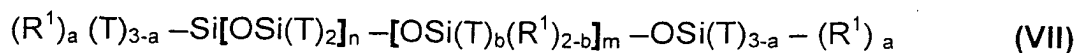
Selon l'invention, on désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

- 15 Conformément à l'invention, les silicones aminées sont choisies parmi :  
 (i) les composés dénommés dans le dictionnaire CTFA, "amodiméthicone" et répondant à la formule (VI) suivante :



- 20 dans laquelle R désigne le radical CH<sub>3</sub> ou OH, et  
 x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

- 25 (ii) les composés répondant à la formule (VII) suivante :



dans laquelle,

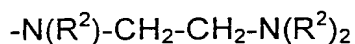
T est un atome d'hydrogène, ou un radical phényle, ou OH, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, et de préférence méthyle,

a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, et de préférence 0,

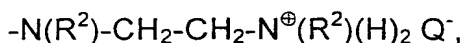
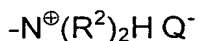
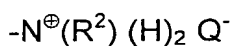
5 b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

10 R<sup>1</sup> est un radical monovalent de formule -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>L dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :



15 -N<sup>⊕</sup>(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub> Q<sup>-</sup>

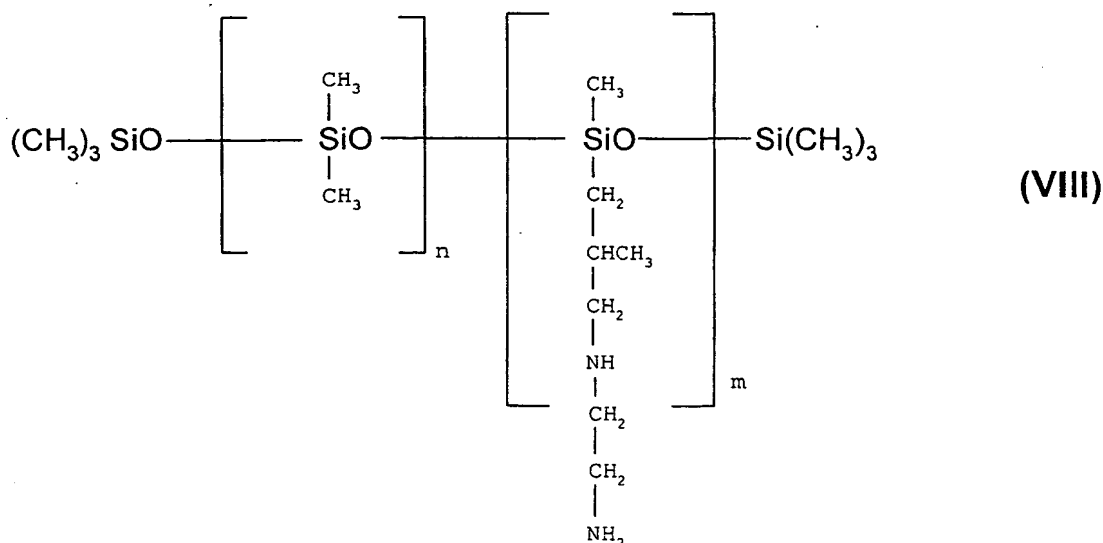


dans lesquels R<sup>2</sup> peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical

20 hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et Q<sup>-</sup> représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

Un produit correspondant à cette définition est le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule (VIII)

suivante

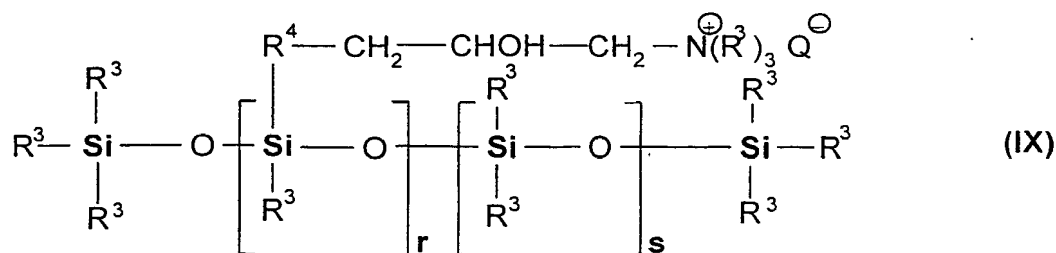


dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus [cf formule (VII)].

De tels composés sont décrits par exemple dans la demande de brevet

- 5 EP-A-95238; un composé de formule (VIII) est par exemple vendu sous la dénomination Q2-8220 par la société OSI.

(iii) les composés répondant à la formule (IX) suivante :



10

dans laquelle,

R<sup>3</sup> représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>,

- 15 R<sup>4</sup> représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical alkylèneoxy divalent en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, et par exemple en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;  
Q<sup>-</sup> est un ion halogénure, notamment chlorure ;

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

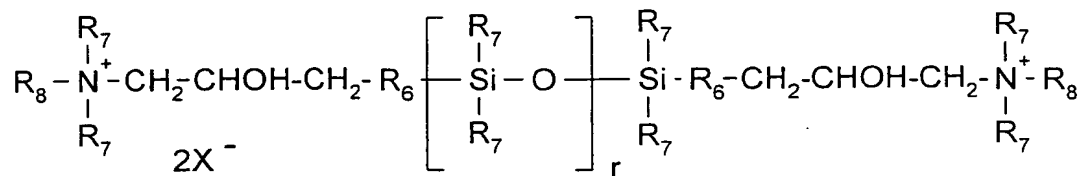
De tels composés sont décrits plus particulièrement dans le brevet US-4 185 087. Un composé entrant dans cette classe est celui vendu par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

- 5 Lorsque ces silicones aminées sont mises en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques.

- A titre d'exemple, on peut utiliser le produit vendu sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 939" par la Société Dow Corning, qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique qui est le chlorure de triméthylcétylammonium et un agent de surface non ionique de formule :  
 10  $C_{13}H_{27}-(OC_2H_4)_{12}-OH$ , connu sous la dénomination CTFA "tridéceth-12".

- 15 Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit vendu sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning, comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (VIII) décrite ci-dessus, un agent de surface non ionique de formule :  $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{40}-OH$ , connu sous la dénomination CTFA "octoxynol-40", un second agent de surface  
 20 non ionique de formule:  $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_6-OH$ , connu sous la dénomination CTFA "isolaureth-6", et du propylèneglycol.

(iv) les composés de formule (X) suivante:



(X)

- 25 dans laquelle :

$R_6$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$  relié au Si par une liaison SiC ;

les radicaux  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$  ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone ;

les radicaux  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle en  $C_2-C_{18}$ , un radical  $-R_6-NHCOR_7$  ;

$r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 ;

$X^-$  est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure, ou un sel d'acide organique (acétate ...);

10 Les silicones cationiques de formule (X) sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

Des silicones entrant dans cette classe sont les silicones commercialisées par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations ABIL QUAT 3270, ABIL QUAT 3272, ABIL QUAT 3474.

15

La concentration en polymère cationique dans les compositions selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

20

De préférence, les compositions de l'invention contiennent au moins un coupleur.

Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphtols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

30

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène,

le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl  
 5 pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les coupleurs peuvent être présents dans la dite composition selon  
 10 l'invention à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, renfermer au moins une base d'oxydation additionnelle différente des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) et/ou au moins un colorant direct .  
 15

Parmi les bases d'oxydation additionnelles utilisables selon l'invention, on peut citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, les para-aminophénols tels que le 3-méthyl-4-aminophénol et le 4-aminophénol, les  
 20 orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques comme les pyrimidines telles que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine ou comme les pyrazoles tel que le 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diamino-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation additionnelles peuvent être présentes à une  
 25 concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Selon une forme de réalisation préférée, la composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs notamment pour modifier les nuances en les enrichissant de reflets. Ces colorants directs  
 30 peuvent alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.



Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des  
5 alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers  
10 de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides,  
20 des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, des agents épaississants tels que les acides polyacryliques réticulés ou les hydroxyalkylcelluloses etc....

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou  
25 antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids  
30 total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylique,

oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

5 De préférence, la composition colorante et/ou la composition oxydante de la composition prête à l'emploi selon l'invention contient au moins un tensioactif nonionique, anionique, cationique ou amphotère dans la proportion d'environ 0,1 à 20% en poids.

Encore plus préférentiellement ladite composition contient au moins un tensioactif nonionique.

10

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les  
15 adjonctions envisagées.

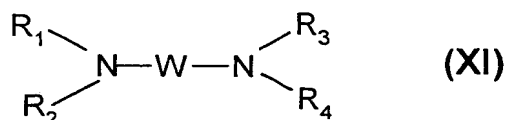
Dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation  
20 du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes  
25 d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition colorante ou de la composition prête à l'emploi et  
30 appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 3 et 12. Il est de préférence compris entre 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou

alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

- 5 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XI) suivante :



- 10 dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 15 Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.
- 20 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 25 Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes
- 30 environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

### **EXEMPLES**

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :  
(exprimées en grammes)

<b>EXEMPLES</b>	<b>1</b> invention	<b>2</b> art antérieur
Dichlorhydrate de 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine (base d'oxydation selon l'invention).....	0,470	
Dichlorhydrate de 2,4-diamino-1-(β-hydroxyéthoxy)-benzène (coupleur).....	0,482	0,482
Sulfate de N,N-bis(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine (base d'oxydation selon l'art antérieur).....		0,392
Polymère cationique de formule W.....	1 g MA*	1 g MA*
Support de teinture (*).....	qs	qs
Eau déminéralisée..... q.s.p.....	100	100

MA\* désigne Matière Active

#### **(\*) Support de teinture**

- 10 - Alkyl C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> polyglucoside en solution aqueuse à 60%, vendu  
sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC 3,24 g MA\*
- Ethanol..... 18,0 g
- Alcool benzylique..... 1,8 g
- Polyéthylène glycol 400..... 2,7 g
- 15 - Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en  
solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination  
DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO..... 0,43 g MA\*
- Métabisulfite de sodium..... 0,205 g
- Ammoniaque à 20,5% de NH<sub>3</sub> ..... 10,0 g

- 20 MA\* désigne Matière Active

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

5

Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

10 La couleur a ensuite été mesurée au colorimètre MINOLTA CM2002 dans le système  $L^* a^* b^*$ .

Dans le système  $L^* a^* b^*$  les 3 paramètres désignent respectivement l'intensité ( $L^*$ ), la nuance ( $a^*$ ), et la saturation ( $b^*$ ).

15 Selon ce système, plus la valeur de  $L$  est élevée, plus la couleur est claire ou peu intense. Inversement, plus la valeur de  $L$  est faible, plus la couleur est foncée ou très intense.

Les résultats ont été réunis dans le tableau (I) ci-dessous.

20

Tableau (I)

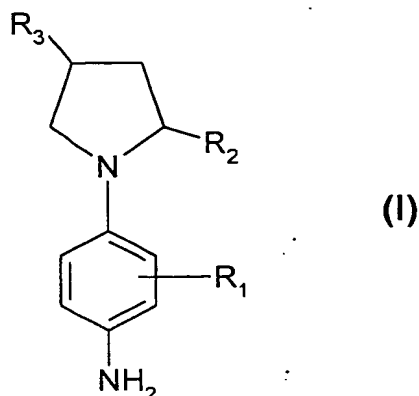
EXEMPLES	$L^*$
2	25.91
1	22.27

### Conclusion:

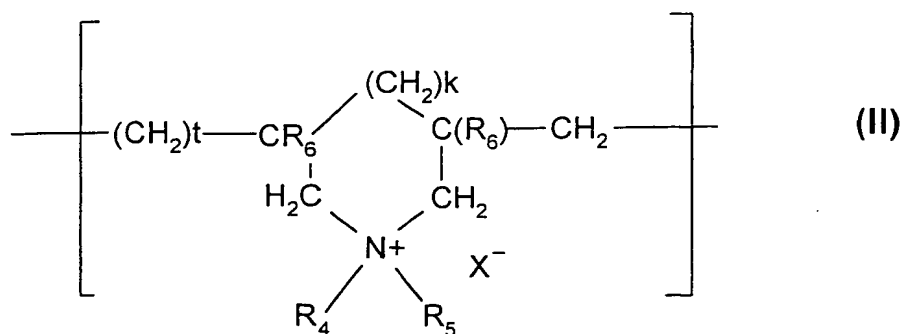
La teinture avec l'association selon l'invention (1) est plus puissante que celle de l'art antérieur (2) [valeur de  $L$  plus basse].

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, (i) au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) suivante à titre de précurseur de colorant d'oxydation :



- dans laquelle,
- 10  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , ou monohydroxyalkyle en  $C_1-C_5$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_5$  ;
- $R_2$  désigne un atome d'hydrogène, un radical  $-CONH_2$ , ou monohydroxyalkyle en  $C_1-C_5$ , ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_5$  ;
- $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical OH ;
- 15 et ses sels d'addition avec un acide,
- caractérisée** par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère cationique choisi parmi :
- (1) les homopolymères et copolymères comportant dans la chaîne des motifs de formule (II) suivante :



dans laquelle k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ;

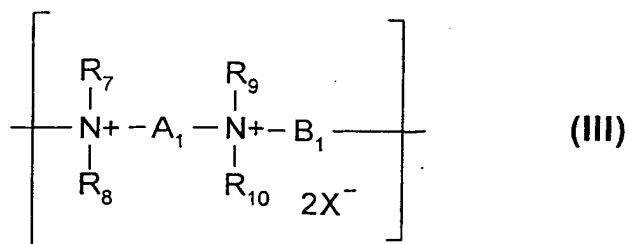
R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), un groupement

5 amidoalkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> désignent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un groupement pipéridinyle ou morpholinyle ;

R<sub>6</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

X<sup>-</sup> est un anion;

10 -(2) les polymères de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents de formule (III) suivante :



dans laquelle :

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux

15 aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs,

ou bien R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote,

20 ou bien R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide, ou -CO-O-R<sub>11</sub>-D, ou -CO-NH-R<sub>11</sub>-D dans lesquels R<sub>11</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20

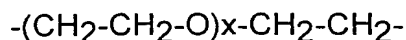
25 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des

groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

$X^-$  est un anion;

$A_1$ ,  $R_7$  et  $R_9$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont  
5 rattachés, un cycle pipérazinique ; en outre si  $A_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $B_1$  peut également désigner un groupement  $-(CH_2)_n-CO-D-OC-(CH_2)_n-$  dans lequel D désigne :

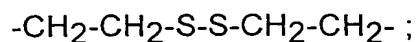
a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des  
10 formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant  
15 un degré de polymérisation moyen ;

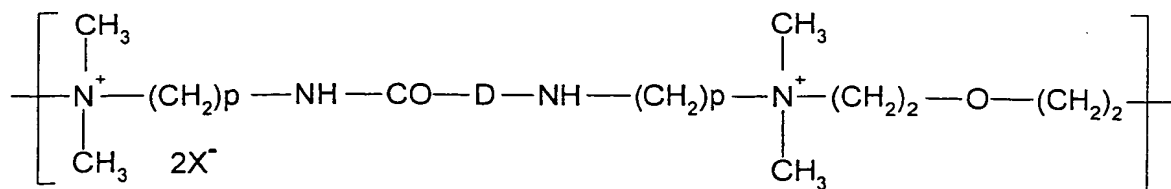
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



20 d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$  ;

(3) les polymères de diammonium quaternaire constitués de motifs de formule (IV) suivante:



(IV)

25

dans laquelle :

p désigne un nombre entier variant de 1 à 6,



D est nul ou représente un groupement  $-(CH_2)_r-CO-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et

$X^-$  est un anion .

5    -(4) les silicones aminées.

2.     Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  désignent un atome  
10 d'hydrogène.

3.     Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$  et  $R_3$  désignent un atome d'hydrogène et  $R_2$  désigne le radical  $-CH_2OH$ .

15

4.     Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène,  $R_2$  désigne le radical  $-CH_2OH$ , et  $R_3$  désigne le radical  $-OH$ .

20 5.     Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans la formule (I) des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines,  $R_1$  et  $R_3$  désignent un atome d'hydrogène, et  $R_2$  désigne le radical  $-CONH_2$ .

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
25 caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

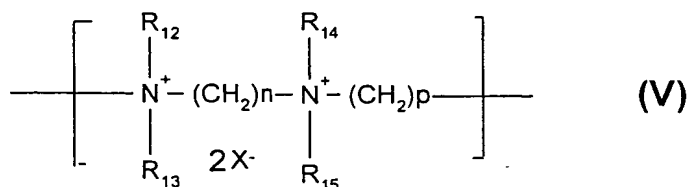
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
30 caractérisée par le fait que les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) et leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,001 à 10% en poids du

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) et leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,01 à 8% en poids du poids total de la composition.

5

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères cationiques à motifs récurrents de formule (III) sont des polymères constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante:

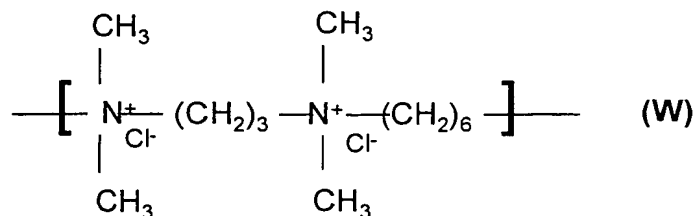
10



dans laquelle  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  et  $R_{15}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20.

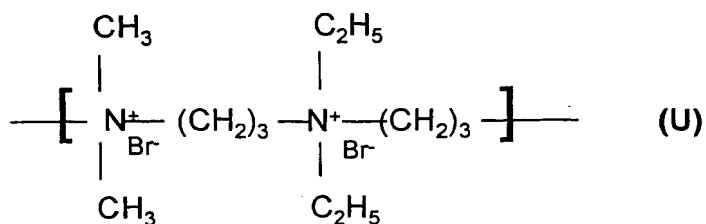
15

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que dans la formule (V),  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent un radical méthyle,  $n = 3$ ,  $p = 6$  et  $X = Cl$ , [Polymère W].



20

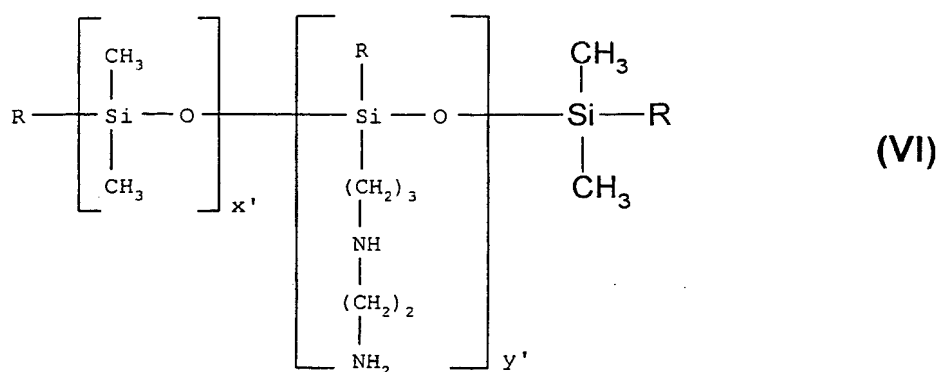
11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que dans la formule (V),  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ , représentent un radical méthyle,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent un radical éthyle,  $n = p = 3$  et  $X = Br$ , [Polymère U].



12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que dans la formule (IV) des polymères cationiques, p désigne un nombre entier variant de 1 à 6, D est nul ou représente un  
5 groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou 7, et  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

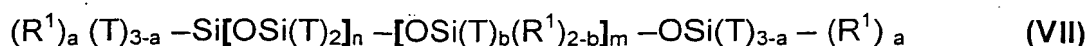
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que dans la  
10 formule (IV), p est égal à 3, D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les silicones aminées sont choisies parmi :  
15 (i) l'amodiméthicone de formule (VI) suivante :



dans laquelle R désigne le radical  $\text{CH}_3$  ou  $\text{OH}$ , et  
x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement  
20 tels que le poids moléculaire en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 ;

(ii) les composés de formule (VII) suivante :



dans laquelle,

T est un atome d'hydrogène, ou un radical phényle, ou OH, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

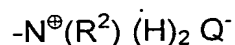
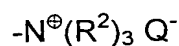
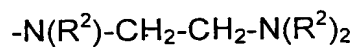
a désigne zéro ou un nombre entier de 1 à 3,

b désigne zéro ou 1,

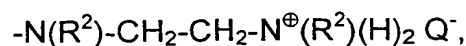
- 5 m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie notamment de 1 à 2 000, n désignant un nombre de 0 à 1 999 et m désignant un nombre de 1 à 2000;

R<sup>1</sup> est un radical monovalent de formule -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>L dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les

- 10 groupements :

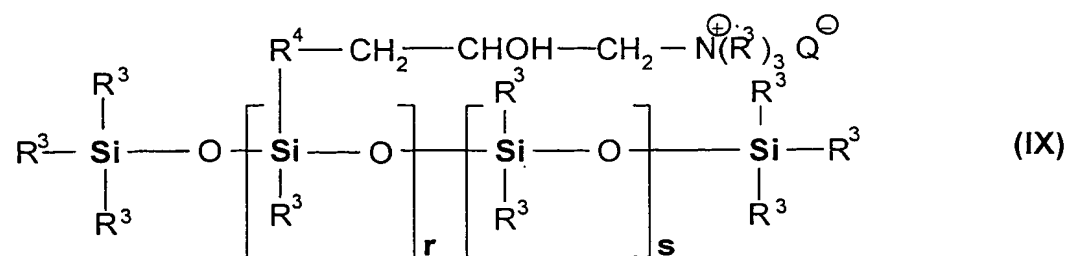


- 15  $-N^{\oplus}(R^2)_2 H Q^-$



dans lesquels R<sup>2</sup> désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et Q<sup>-</sup> représente un ion halogénure;

- 20 (iii) les composés de formule (IX) suivante :



dans laquelle,

R<sup>3</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>,

R<sup>4</sup> représente un radical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou un radical alkylèneoxy divalent en

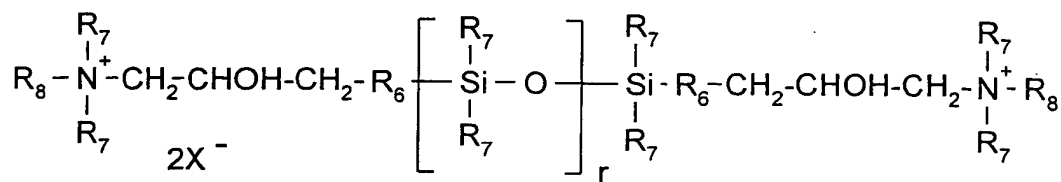
- 25 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

Q<sup>-</sup> est un ion halogénure,

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200.

(iv) les composés de formule (X) suivante:



(X)

dans laquelle :

$\text{R}_6$  représente un radical alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en

5  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  relié au Si par une liaison SiC ;

les radicaux  $\text{R}_7$ , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone ;

les radicaux  $\text{R}_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un  
10 radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un radical alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , un radical  $-\text{R}_6\text{-NHCOR}_7$  ;

$r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 ;

$\text{X}^-$  est un anion.

15 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la silicone cationique de formule (VII) est la triméthylsilylamodiméthicone.

16. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que  
l'amodiméthicone est associée au chlorure de triméthylcétylammonium et au  
20 "trideceth-12".

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la triméthylsilylamodiméthicone est associée à l'"octoxynol-40" et à l'"isolaureth-6".

25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère cationique représente en poids de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère cationique représente en poids de 0,05 à 5% du poids total de la composition.
- 5 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que le polymère cationique représente en poids de 0,1 à 3% du poids total de la composition.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.
- 10 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les naphtols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 15 23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-
- 20 dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle dans la proportion de 0,0001 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un colorant direct dans la proportion de 0,001 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur ou antioxydant, dans des quantités allant de 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

28. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition colorante telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20 27 et d'une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

25

30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

30

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 3 à 12.

5 33. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que la composition colorante et/ou la composition oxydante contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères dans la proportion de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 34. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8, la couleur étant révélée à pH  
15 alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition oxydante qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 9-20 étant présent dans la composition colorante et/ou oxydante.

20 35. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins deux compartiments, dont l'un d'entre eux contient au moins une 1-(4-aminophényl)-  
25 pyrrolidine de formule (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8, et un deuxième compartiment contenant au moins un agent oxydant, au moins un polymère cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 9-20 étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.

30 36. Dispositif à plusieurs compartiments ou " Kit " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins un compartiment contenant au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) telle que



définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8, au moins un compartiment contenant au moins un polymère cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 9-20, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs compartiments ou " kits " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

De tels dispositifs comportent un premier compartiment contenant au moins une  
5 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) et un deuxième compartiment contenant au moins un agent oxydant, au moins un polymère cationique particulier étant présent dans le premier compartiment et/ou dans le second compartiment.

Un autre dispositif de teinture à plusieurs compartiments comporte au moins un  
10 compartiment contenant au moins une 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I), au moins un compartiment contenant au moins un polymère cationique particulier, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

15 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le ou les 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) selon l'invention sont des  
20 composés bien connus de l'homme de l'art et notamment décrits et préparés dans les brevets américains N°- 5851237, 5876464, et 5993491.

Selon la présente invention, on préfère tout particulièrement utiliser des 1-(4-aminophényl)-pyrrolidines de formule (I) pour laquelle :

25 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène; le composé de formule (I) est alors la 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine,

ou,

- R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> désignent un atome d'hydrogène et R<sub>2</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>OH; le composé de formule (I) est alors le 1-(4-aminophényl)-2-pyrrolidineméthanol,

30 ou,

- R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, R<sub>2</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>OH et R<sub>3</sub> désigne le radical OH; le composé de formule (I) est alors le 1-(4-aminophényl)-4-hydroxy-2-pyrrolidineméthanol,



**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW U.S. PATENT APPLICATION  
FILING DATE: APRIL 18, 2001  
INVENTOR: SYLVAIN KRAVTCHENKO ET AL.  
ATTY. DOCKET NO.: 05725.0881-00000**